固体内の分子と自由分子

大崎 健 次*

Kenji OSAKI: Shapes of Molecules in Solid and in Free State.

Shapes of molecules obtained in crystals are compared with those in the free state. Examples are shown for large, conformational changes, for small changes due to the hydrogen bond formation, and for subtle changes caused by intermolecular repulsion forces. Also discussed are the experimental and theoretical aspects to be considered in studying and interpreting the shapes of simple molecules in crystals. [J. Cryst. Soc. Japan, 17, 10 (1975)]

1. はじめに

結晶内分子の構造と、気体から得られた自由分子の構造とがどのくらいまで一致しているかということは、分子科学の実験的基礎を固めるという意味で重要な問題である。

ところがそのような比較のためのデータを探してみると、適当な例が案外少ないのに、むしろおどろく程である。この原因としては、気体で分子構造の精密決定するのに好都合なほど小さい分子は、多くの場合低温でなければ結晶化せず良好な単結晶を得るのが困難であるとか、それと反対に良好な単結晶が得られ高い精度で結晶内分子構造が決められるような物質は、分子が大きくてパラメーターが多過ぎるとか、あるいは水素結合などの強い分子間力で結ばれていて気体での実験に困難があるとか、種々考えられよう。また一つには、もともと分子性結晶というものは分子間力が分子内の結合力に比べて弱く、そのために結晶内分子は気体中の自由分子と殆んど同じ形をもつとみなしてよい、という先入観があって、あえてその差を見出そうとしなかったことにもよると思われる。

しかし近年の分子科学の進歩、とくに理論の面における発展に伴って基礎的物質の分子構造を従来よりも一段と高い精度で求めることの重要性が再認識せられ、他方、結晶内分子と自由分子との間に見出されるかもしれない差をもとに分子間力への手がかりを得ようというねらいもあって、同一物質についての精密な構造データを気体と結晶との両方でそろえようとした研究がぼつぼつ現われている。

この問題に関しては、昭和43年度の文部省科学研究費総合研究によって「遊離分子と固体内分子」と題するシンポジウムが開催せられ、筆者も「幾何学構造」に関して幾つかの実例の紹介をおこなったことがあるので¹⁾、ここではむしろ重複をさけて、その後の方法論的發展を中心に興味のある話題を紹介したい。

2. 分子構造の比較において留意すべき問題

ここでいう分子構造とは分子の骨格構造すなわち原子核の相互配置を意味すると一応限定

* 京都大学薬学部

しても、気体の分子について測る時と結晶内分子について測る時とでは測定の実理も方法も異なるので、得られた結果の比較にあたっては留意すべき点が少ない。以下にこれを列挙しよう。

2-1 測定原理に起因する原子位置のずれ

結晶のX線解析によって得られた C-H 結合の長さが電子線回折やスペクトル法で得られた値に比べて約 0.2Å も短くなることは早くから知られ、H 原子の電子密度分布が C-H 結合のためにひずんだ効果として説明せられていた²⁾。結晶の中性子回折や気体分子のマイクロ波分光法などによる研究ではもちろんこの問題は生じないし、電子線の散乱も主として原子核のごく近傍の急激なポテンシャル勾配によって起こるため、たとえ電子の分布が多少ひずんでいてもその影響は小さいと考えられるが、X線の散乱は電子そのものによるため、電子密度分布のひずみの影響をまともに受けるのも当然といえる。

上に記したもののほど大きくはないにしても、同様の効果はH以外の原子についても考えられ、とくに孤立電子をもつNやOなどの原子においては、解析精度の向上につれてX線と中性子とによる結果に差異が認められるようになった^{3),4),5)}。結合電子の分布を求めるための差フーリエ合成法として知られる (X-N) 合成は、この点を考えて中性子回折で求めた原子核の位置に差引くべき電子の密度分布を置く方法である⁶⁾。

2-2 結合距離などに対する熱振動その他の構造不整の効果

結晶構造解析によって得られる分子構造が多数の格子点にわたっての平均構造であることは、回折強度の次の表現から明らかであろう。

$$\begin{aligned} I(S) &\sim \sum_L \sum_{L'} F_L F_{L'}^* \exp 2\pi i(S \cdot R_L - R_{L'}) \\ &= \sum_L \sum_{L'} |\langle F \rangle|^2 \exp 2\pi i(S \cdot R_L - R_{L'}) \\ &\quad + [\text{散漫散乱項}] \end{aligned}$$

ここで、 $\langle F \rangle$ は「平均構造」に対する構造因子であって、平均からのずれ

$$\Delta F_L = F_L - \langle F \rangle$$

がよほど規則正しい分布をもたない限り、 $\langle F \rangle$ を適当に定めることによってブラッグ反射強度に対する第2項以下の寄与を十分に小さくすることができる。逆にいうと、なんらかの乱れを含む結晶構造をブラッグ反射の強度をもとに通常の方法で解析した時に得られるのは $\langle F \rangle$ に対応する平均構造である。

このことが原因となって回転的熱運動をおこなっている分子においては一般に結合距離が実際よりも短く観測せられることが Cruickshank によって指摘せられ、これに対する補正方法も提出せられているが、振動の様式がわからないと正しい補正は出来ないという厄介な問題が残っている^{7),8)}。

これと関連して留意しなければならないのは、結晶が分子の配向不整を含む場合や、双晶その他種々の格子欠陥を含む場合にも、やはり結晶格子全体（少なくとも可干渉領域内で）について厳密な周期を仮定した時の $\langle F \rangle$ に相当する構造が得られるという点である。低温で結晶化させた物質の単結晶解析の場合には、特にこの種の困難がつきまといやすいことに留意すべきである。強誘電物質などの場合に single domain の結晶を使うのであれば詳しい解析をおこなっても意味がないといわれる根拠もここにある。

2-3 偽の構造への収斂の可能性

結晶構造解析においては、強度の大きな反射の位相が正しく得られさえすればあとは逐次近似法がうまく働いて、フーリエ法または最小二乗法で正しい構造に到達できるのが普通である。しかし、時にはいわゆる「厄介な構造」というのがあって、下手をすると R 値が偽の極小に落ち込み、逐次近似法だけではそこから抜け出せないことがある。いわゆる偽対称や超構造の場合には特にこのようなことの起こる可能性が多く⁹⁾、チタン酸バリウムは著名な例である。しかし、一見何でもないようにみえる構造でもこの種の困難に出会った例が報告せられているので注意が肝要である^{10), 11)}。

この問題は主として構造解析をおこなう人にとって重要な問題であるが、結果だけを利用しようという場合にもこの可能性を心に留め、構造化学の常識からみて納得のゆかない結果に出会った場合には慎重な取扱いをすることが望ましい。

2-4 分子の対称性と constrained refinement

ナフタレンやアンスラセンの分子は、自由な状態では分子対称 mmm をもつと考えられるが結晶中では対称心しか持っていないため、結晶解析によって得られた分子の形においては化学的に等価と考えられる結合の長さが異なるものがある。分子の形を量子化学的計算の結果と比べるときなどは、化学的に等価な結合についてはその差を無視して平均をとるのが普通であるが¹²⁾、果たしてこの差は単なる誤差であろうか、それとも結晶内の分子は本当にひずんでいるのであろうか、という問題が残る。

このような場合を扱うために、constrained refinement という方法が Pawley によって提案せられた¹³⁾。その要点は、もしも上記の分子対称の低下が単なる誤差であるならば、あるいは少なくとも誤差の範囲では分子が mmm の対称を持つとみなしてよいならば、その対称性の制約を導入することによって独立変数の数を減らし、計算時間を節約することができる、というのである。解析の初期段階とか、またはその構造解析のねらいからみてベンゼン環に既知の正六角形を仮定してもよいという場合には、これによって変数が大幅に削減せられ、最小二乗法における利益は少なくない。そればかりでなく、構造既知の部分を固定することによって逐次近似法で偽の極小に落ち込む可能性もさけられ、通常の手続きによるよりもはるかに近似の悪いモデルからでも最小二乗法によってうまく正解に到達できた例が報告されている¹³⁾。

ところで、前記の分子対称の低下が果たして real かどうかを判定するには、Pawley らは分子に高い対称を仮定した逐次近似の最終の R 値と、その制約を除いた時の最終の R 値との比を取り、これに Hamilton の提案した統計論的判定法¹⁴⁾ を適用して、その結果をもとに判断するという方法をとっている。この判定法も、統計論に根ざす限りなんらかの意味で random error の仮定をすることになり、その妥当性について議論の余地が残るであろうが、系統誤差を全く除外した従来の σ 値だけにもとづく判定¹⁵⁾ よりは無難かもしれない。

2-5 剛体熱振動の取扱いほか

見かけの結合距離にたいする分子の熱振動の効果については2-2にも一応ふれたが、分子が剛体として熱振動をしていると仮定してよい場合には、前記の constrained refinement を導入することによって独立変数を大幅に削減でき、パラメーター間の相関による困難も軽

第1表 分子構造のほぼ一致している例

物質名	気体分子	結晶内分子
ジメチルスルホン (CH ₃) ₂ S=O ₂	$\left. \begin{array}{ll} \text{S=O} & 1.431(4) \\ \text{S—C} & 1.777(6) \end{array} \right\} (r_0)$ $\langle \text{OSO} \quad 121^\circ 1'(15')$ $\langle \text{CSC} \quad 103^\circ 17'(10')$ MW: Saito ら (1972) ¹⁹⁾	$\left. \begin{array}{ll} \text{S=O} & 1.446(3) \\ \text{S—C} & 1.765(5) \end{array} \right\}$ $\langle \text{OSO} \quad 117.3^\circ$ $\langle \text{CSC} \quad 104.8^\circ$ $\langle \text{CSO} \quad 108.5^\circ$ XR: Langs ら (1970) ²⁰⁾
パラフィン鎖	$\left. \begin{array}{ll} \text{C—C} & 1.532(3) \\ \text{C—H} & 1.107(5) \end{array} \right\}$ $\langle \text{CCC} \quad 112 \pm 1^\circ$ ED (プロパン) Iijima (1971) ²¹⁾	$\left. \begin{array}{ll} \text{C—C} & 1.520, 1.529 \end{array} \right\}$ $\langle \text{CCC} \quad 112.2(5)^\circ$ XR (n-ペンタン, -145°C) Norman ら (1964) ²²⁾
シクロヘキサン	$\left. \begin{array}{ll} \text{C—C} & 1.528(5) \\ \text{C—H} & 1.104(5) \end{array} \right\}$ $\langle \text{CCC} \quad 111.55(15)^\circ$ ED: Davis ら (1963) ²³⁾	$\left. \begin{array}{ll} \text{C—C} & \left. \begin{array}{l} 1.528(6) \\ 1.521(12) \\ 1.520(11) \end{array} \right\} 1.523 \\ \langle \text{CCC} & \left. \begin{array}{l} 110.40(62) \\ 111.29(40) \\ 112.34(40) \end{array} \right\} 111.34 \end{array} \right\}$ XR(115°K): Kahn ら (1973) ²⁴⁾
ピペラジン	$\left. \begin{array}{ll} \text{C—C} & 1.540(8) \\ \text{C—N} & 1.467(4) \\ \text{C—H} & 1.110(8) \end{array} \right\}$ $\langle \text{CCN} \quad 110.4(8)^\circ$ $\langle \text{CNC} \quad 109.0(8)^\circ$ ED: Yokozeki ら (1971) ²⁵⁾	$\left. \begin{array}{ll} \text{C—C} & 1.491 \quad 1.499(7) \\ \text{C—N} & 1.458 \quad \left(\begin{array}{l} 1.486(7) \\ 1.494(7) \end{array} \right) \end{array} \right\}$ $\langle \text{CCN} \quad \left(\begin{array}{l} 109.5^\circ \\ 110.2^\circ \end{array} \right) \quad \left(\begin{array}{l} 110.1^\circ \\ 111.0^\circ \end{array} \right)$ $\langle \text{CNC} \quad 109.3^\circ \quad 112.0^\circ$ (分子水和物) (イオン) XR: Schwarzenbach (1968) ²⁶⁾ XR: Kashino ら (1973) ²⁷⁾
トロポン	$\left. \begin{array}{ll} \text{C}_1\text{—O} & 1.225(12) \\ \text{C}_1\text{—C}_2 & 1.445(12) \\ \text{C}_2\text{—C}_3 & 1.364(12) \\ \text{C}_3\text{—C}_4 & 1.462(12) \\ \text{C}_4\text{—C}_4' & 1.342(18) \end{array} \right\}$ ED: Ogasawara ら (1972) ²⁸⁾	(分子1) (分子2) $\left. \begin{array}{ll} \text{C}_1\text{—O} & 1.259 \quad 1.257 \\ \text{C}_1\text{—C}_2 & \left(\begin{array}{l} 1.449 \\ 1.459 \end{array} \right) \quad \left(\begin{array}{l} 1.434 \\ 1.450 \end{array} \right) \\ \text{C}_2\text{—C}_3 & \left(\begin{array}{l} 1.365 \\ 1.358 \end{array} \right) \quad \left(\begin{array}{l} 1.348 \\ 1.362 \end{array} \right) \\ \text{C}_3\text{—C}_4 & \left(\begin{array}{l} 1.415 \\ 1.430 \end{array} \right) \quad \left(\begin{array}{l} 1.435 \\ 1.432 \end{array} \right) \\ \text{C}_4\text{—C}_4' & 1.347 \quad 1.327 \end{array} \right\}$ XR(-60°C): Barrow ら (1973) ²⁹⁾
アダマンタン (CH ₂) ₆ (CH) ₄	$\left. \begin{array}{ll} \text{C—C} & 1.540(2) \\ \text{C—H} & 1.112(4) \end{array} \right\}$ $\langle \text{CCC} \quad 109.8(5)$ $\quad \quad \quad 108.8(10)$ $\langle \text{HCH} \quad 116.9(60)$ ED: Hargittai ら (1971) ³⁰⁾	$\left. \begin{array}{ll} \text{C—C} & \left. \begin{array}{l} 1.532 \\ 1.534 \\ 1.542 \end{array} \right\} 1.536 \\ \langle \text{CCC} & \left. \begin{array}{l} 108.5 \\ 109.2 \\ 109.6 \\ 109.7 \\ 110.1 \end{array} \right\} 109.4 \end{array} \right\}$ XR(-110°C): Donohue ら (1967) ³¹⁾

ED: 電子線回折 MW: マイクロ波 XR: X線回折

1.540(8) は $1.540 \pm 0.008 \text{ \AA}$, $109.0(8)^\circ$ は $109.0 \pm 0.8^\circ$

をあらわす. 結晶の分子の値はいずれも熱振動の補正をしていない値である.

減せられて、もっともらしい結果に到達しやすくなる。実例としては、デュレン (1,2,4,5-テトラメチルベンゼン) への適用その他がある^{16),17),18)}。

また、ヘキサメチレンテトラミンのような対称性の高い、独立変数の少ない分子では、熱振動の非調和性をも含めた取扱いが試みられている⁴⁾。

3. 分子構造のほぼ一致している例

初めにも書いたが、結晶と気体との両方で精密な分子構造決定のおこなわれた例は案外少ない。一つの方法で良いデータが見付かっても、他の方法のデータが見付からない。データ・ファイルの必要性を痛感したわけである。ここには前に紹介したもの¹⁾との重複をさけ、筆者の個人的興味で選んだごく少数の例を表の形で示す (第1表)。

結晶内のシクロヘキサンは D_{3d} の対称から僅かではあるが有意のひずみを示している²⁴⁾。また、ピペラジンの結晶データの中の片方はイオン化した状態のものであって、結合距離における C—C と C—N との差の小さいこと、 $\langle \text{CNC} \rangle$ における僅かの差などはそのためかもしれない²⁷⁾。トロポンの結晶中には2種の等価でない分子を含んでいたもので、両者の値をそのまま示した。誤差は与えられていない。

4. 分子構造が大きく違っている例

分子内の結合力は一般に分子間の凝集力や反撥力に比べてずっと大きいので、結晶内で隣接分子から及ぼされる力による分子自身の変形は一般に小さいと考えられる。しかし、単結合のまわりに自由回転の可能性をもつ分子とか、変形しやすい環構造をもつ分子などでは、大きな変形がみられる場合がある。

ここでは、C—C 単結合のまわりの回転角 (ねじれ角) の変化の場合に限って 2, 3 の例を示すが、それ以外の話題については、長野氏の総説を参照せられたい³²⁾。

4-1 C—C 単結合のまわりの回転異性

この問題は水島三一郎教授をはじめとするわが国の研究者が大きな貢献をしてきた分野である。側鎖に置換基をもたない $-(\text{CH}_2)_n-$ 鎖ではトランス配置とゴーシュ配置とのエネルギー差が小さいため、気体中ではこれらの種々の組合わせがボルツマン分布則に従って共存しているが、結晶中ではつねにトランス配置のみからなるジグザグ直鎖がみられる。

他方、側鎖に置換基が規則的に導入せられたものでは、置換基の立体効果や置換基の間にはたらく種々の分子間力がコンフォメーションを決定する要因となっているらしい³³⁾。

エチレンジアミン $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ は、 $55^\circ \sim 115^\circ\text{C}$ の気体では 95 % 以上がゴーシュ型であるが³⁴⁾、 -60°C での結晶解析では分子は対称心をもち、トランス型である³⁵⁾。

この結晶では、分子は $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ タイプの水素結合で結ばれているので、トランス配置をとったのは水素結合のネットワークに好都合なため、いいところであるが、実はこの温度よりも下に相転移があり、低温相もやはり水素結合を作っていると考えられる上、低温相はトランス型ではないらしいという報告もあるので、話は簡単ではない。低温相の結晶構造解析を含めた詳しい研究がのぞましい物質である。

4-2 ビフェニルおよびその関連物質

ビフェニルの分子構造は第1図の通りで、もしも分子が完全に平面を保ち、中央の C—C

単結合が sp^2-sp^2 の $1.483\text{\AA}$ 、他のすべての結合距離、結合角が標準的な値をとったとすると、 $H_2\cdots H_2'$ の距離は $1.79\text{\AA}$ 、 $H_2\cdots C_2'$ は $2.52\text{\AA}$ となり、それぞれに対する van der Waals 半径の和 $2.4\text{\AA}$ 、 $2.9\text{\AA}$ からみて大きな反撥力が働くと考えられる。事実この分子の気体電子線回折の結果によれば、中央の C—C 結合のまわりのねじれ角は 42° と報告されている³⁶⁾。

第1図

一方、ビフェニルの結晶構造解析には2つの独立な研究結果がほぼ同じところに発表せられている^{37), 38)}。どちらも2次元解析であって、個々の原子の僅かなずれまでは確かめられないが、結晶内の分子は対称心を占め、分子全体としてはほぼ平面構造をとっていることは間違いないと考えられる。このように、自由分子としては不安定な筈の平面構造が結晶内で何故実現しているかが興味のある問題であるが、それは平面分子のほうに結晶において密なパッキングを実現するのに好都合で、そのことによるエネルギー収益が、平面型をとることによるエネルギー損失をつぐなっているためと考えられないであろうか？

この点を解明するためのモデル計算が Casalone らによっておこなわれた³⁹⁾。著者らは先ず自由分子の最安定形を求めることから始めた。パラメーターとしては、中央の C—C 結合の長さ r 、ベンゼン平面間のねじれ角 θ 、オルト位の H 原子がベンゼン平面内でずれる角度 χ の3つを選び、自由分子のエネルギーを次式で計算した。

$$E = E_\pi + E_s + E_b + E_{nb}$$

ここで E_π は π -電子エネルギーであって、 C_1-C_1' 間の重なり積分の変化を手がかりにして Hückel 法で計算した。 E_s は C_1-C_1' 結合距離が平衡距離 r_e から伸びたために生ずるエネルギーで、 r_e としては sp^2-sp^2 距離 $1.483\text{\AA}$ を使い、

$$E_s = \frac{1}{2} k_s (r - r_e)^2$$

の形で計算した。 E_b はオルト位の H 原子の結合角が 120° からずれたことによるエネルギーで

$$E_b = 2k_b (\chi - 120^\circ)$$

で計算した。係数 k_s, k_b は文献に出た測定値をもとに定めた。 E_{nb} はいわゆる非結合分子間力で、Bartell の式⁴⁰⁾を用いた。その結果、最も安定なエネルギーが得られたのは

$$r = 1.51\text{\AA}, \theta = 35^\circ, \chi = 121^\circ$$

であって、ねじれ角は実測値とほぼ一致した。

次は結晶内にこの分子を置いた時のエネルギー最低の状態を求めるわけであるが、問題を取扱う範囲に収めるために、著者らは既知の結晶格子を仮定し、分子重心をその原点に置いて、分子の配向に関するパラメーター $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ と分子内パラメーター r, θ, χ の合計6つを変化させた。

まず自由分子として最も安定であった形に分子形を固定し ($\theta = 35^\circ$)、配向だけを変えて最も安定な位置を求めたが、 $\theta = 0^\circ$ に近い形のほうが結晶としては一層安定な配列が得られることがわかった。ただ、最安定状態として2つの異なる配向がほぼ同じエネルギー値を与え、その中の1つが実際の結晶構造に対応してはいたものの、どちらを選ぶべきかという指針はこの計算だけでは得られなかった。正しい構造に対応するパラメーターは

$$\theta = 0^\circ, r = 1.51\text{\AA}, \chi = 123^\circ$$

$$\varphi_1=95^\circ, \varphi_2=-70^\circ, \varphi_3=35^\circ$$

となり、中央のC—C結合の伸びのほかに、オルト位のH原子のずれが生じることになっている。

このようなH原子のベンゼン面内でのずれは、X線および中性子線回折を用いたテルフェニル（第2図）の結晶解析において確認されている⁴¹⁾。

第2図

一方、ビフェニル分子の両端にメチル基の導入せられたピトリルでは、結晶学的に等価でない2種の非平面分子が含まれているが、それらのねじれ角は 36° と 40° とであって、自由分子についての値に近い。この場合には非平面分子のほうが結晶として安定であることが、計算によっても確かめられている⁴²⁾。

5. 水素結合による変形

結晶が分子から出来ているとみなされる場合でも、それら分子の間に水素結合のような比較的強い分子間力が働いているときには分子の形に明瞭な差異を生ずることが赤外吸収波長の変化などから推定せられていたが、これについてかなりはっきりした結果が出ている。

例えば、脂肪酸は結晶内で水素結合によって二分子会合体または鎖状構造をとるが、これ

第2表 脂肪酸基の形

	物質	方法	C=O	C—O	O—C=O	O—H	OH...O	文献
気体	HCOOH	ED	1.217(3)	1.361(3)	123.4(5)	0.984(24)		45
	CH ₃ COOH	ED	1.212(1)	1.358(1)				46
	(HCOOH) ₂	ED	1.220(3)	1.323(3)	126.2(5)	1.036(17)	2.703(7)	45
	(CH ₃ COOH) ₂	ED	1.230(2)	1.333(2)			2.690	46
結晶	CH ₃ COOH(+5°C)	XR	1.220(6)	1.318(7)	122.0		2.626(6)	46
	" (-190°C)	XR	1.229(5)	1.319(6)	121.1		2.625(4)	46
	" (-140°C)	ND	1.206(8)	1.321(7)	121.9(5)	1.011(15)	2.631(8)	47
	α -(COOH) ₂ ·2H ₂ O	XR	1.212(1)	1.285(1)	126.8(1)	0.89 (2)	2.512(1)	48
	"	ND	1.212(4)	1.291(5)	126.6(3)	1.026(7)	2.506(4)	49
	α -(COOD) ₂ ·2D ₂ O	XR	1.209(1)	1.287(1)	126.8(1)	0.86 (2)	2.531(1)	48
	"	ND	1.208(2)	1.291(2)	126.6(1)	1.031(2)	2.524(2)	50
	β -(COOD) ₂ ·2D ₂ O	XR	1.201(4)	1.300(4)	126.2(3)		2.540(4)	51
	"	ND	1.203(2)	1.291(2)	126.1(1)	1.020(2)	2.538(2)	50

ED: 電子線回折, XR: X線回折, ND: 中性子線回折

第3表 アミド基の形

	物質	方法	C=O	C—N	N—C=O	文献
気体	HCONH ₂	ED	1.212(3)	1.368(3)	125.0(4)	52
	HCONHCH ₃	ED	1.219(5)	1.366(8)	124.6(5)	53
	CH ₃ CONH ₂	ED	1.220(3)	1.380(4)	122.0(6)	54
	CH ₃ CONHCH ₃	ED	1.225(3)	1.386(4)	121.8(4)	55
結晶	HCONH ₂	XR	1.225(18)	1.300(17)	121.5	56
	CH ₃ CONH ₂ (斜方)	XR	1.260(11)	1.334(17)	123.1(5)	57
	" (菱面体)	XR	1.258(6)	1.338(7)	122.6(5)	58
	CH ₃ CONHCH ₃	XR	1.236(12)	1.290(13)	123	59

に伴って C—OH 結合には $0.03\text{\AA}$ 程度の縮みが、C=O には僅かながら伸びがみられる (第 2 表). 気体中に存在する二分子会合⁶⁵⁾についても、量的には小さいが同じ傾向の変化が見出されている. また、脂肪酸アミドについても同様な変形のみられることが指摘せられている (第 3 表)⁴³⁾.

ここに示した例ほど顕著な傾向はみられないが、バルビツール酸誘導体の分子構造に対する水素結合の効果を論じた報告がある⁴⁴⁾.

6. 分子の小さな変形

典型的な分子性結晶とみられる物質において結晶内分子が僅かながら変形していることが確認せられ、その原因の説明が試みられた例として、斜方イオウに関する研究をあげよう.

斜方イオウについては単結晶カウンター法によるデータを用いた Abrahams らの報告⁶⁰⁾があるが、ここで見出された自由分子の対称性からのずれがはたして有意かどうかを確かめるために Pawley らは Abrahams らのデータを用い、種々の constrained refinement を試みた⁶¹⁾. まず自由分子の対称 $\bar{8}m$ と剛体振動とを仮定した constrained refinement¹³⁾ をおこなって $R=0.147$ を得た後、分子の形に関する制限だけを解いて $R=0.126$ を得た. これらの R 値に Hamilton の判定法¹⁴⁾を適用した結果、分子の $\bar{8}m$ からのずれは highly significant と判断せられた.

このような分子の変形の原因としては、隣接分子からの反撥力が主と考えられたので、そのポテンシャルを次の形においた.

$$V(r) = -A/r^6 + B \exp(-\alpha r)$$

ここで係数 A, B, α は格子エネルギーおよび実測せられた斜方イオウの結晶構造を再現するように定めたもの⁶²⁾を用いた. 8

つのイオウ原子のそれぞれの場所で、隣接分子から及ぼされる $V(r)$ の和を求め、それを微分したものが、それぞれのイオウ原子に及ぼされる外からの変形力である. 実際に生ずる分子変形の大きさは、この外力と変形に対抗する分子内力との均合いからフックの法則によって求められるが、分子内力の定数としては S_8 分子のスペクトルの解析から得られたもの⁶³⁾を使

第 3 図

った. このような計算の結果みちびかれた分子変形は、実験で得られたものに比べて量的に小さくはあったが、少なくとも方向においてはよい一致が得られた⁶⁴⁾.

従来ならば、かりに分子の変形が確認せられたとしても、「このひずみは多分隣接分子からの分子間力のためであろう」ぐらいで片付けられたのであろうが、このような分子やイオンの変形における分子間力の役割を明らかにしようという動きは ACA の 1970 年春のシンポジウム “Intermolecular Forces and Packing in Crystals” にも 3 つの論文として表われている^{65), 66)}.

このほか無機化合物の分野では、結晶内での I_2 分子における I—I 結合距離 $2.715(6)\text{\AA}$ ⁶⁷⁾が

気体分子における $2.672_3\text{\AA}$ (80°C における r_0 値) にくらべて明らかに長いことが知られ、これと関連して結晶内での隣接分子との間に $3.50\text{\AA}$ という van der Waals 半径の和 $4.30\text{\AA}$ に比べてはるかに短い接触がみられる。このことはハロゲン分子がなぜこのタイプの結晶構造をつくるかという問題⁶⁹⁾とも関連して興味ある問題であるが、前に報告¹⁾した時とくらべて構造面では目立った進展もないのでこの位にしておく。また第5族元素のつくる MX_3 タイプ (X はハロゲン原子) の分子内の M-X 距離と分子間の非結合 (?) M-X 距離との差が元素 M の金属性の増加につれて小さくなる傾向がみられ、ここでも結合の性質の変化が考えられる点で興味ある問題であるが、自由分子との形の差という点で十分なデータが見当たらなかったので省略した。

7. おわりに

与えられたテーマに沿って文献を調べ、その中から私自身に重要と思われた問題点を浮彫りにするよう努力したつもりである。そのため、個々の仕事としてはすぐれていても割愛したものが少なくないことをおことわりしておく。また、見落としや思い違いもあろうかとおそれている。お気づきの点は御教示いただければ幸である。

東京大学理学部の朽津耕三教授からは、御多忙の中を再度ならず有益な御助言をいただいた。内容の方向づけの段階で大いに助けとなったことを付記して謝意を表したい。

文 献

- 1) 大崎健次: “分子性固体の構造と物性——遊離分子と固体内分子——”, 文部省科研費による総合研究班シンポジウム予稿 (昭44年2月), p. 12
- 2) Y. Tomiie: J. Phys. Soc. Japan **13**, 1030 (1958)
- 3) C. A. Coulson: “Thermal Neutron Scattering”, ed. by Willis. p. 68. Oxford Univ. Press. (1970)
- 4) J. A. K. Duckworth, B. T. M. Willis, G. S. Pawley: Acta Cryst. A **26**, 263 (1970)
- 5) P. Coppens, A. Vos: Acta Cryst. B **27**, 146 (1971)
- 6) P. Coppens: Science **158**, 1577 (1967)
- 7) D. W. J. Cruickshank: Acta Cryst. **9**, 757 (1956); *ibid*, **14**, 896 (1961)
- 8) W. R. Busing, H. A. Levy: Acta Cryst. **17**, 142 (1964)
- 9) 岩崎 準: 日本結晶学会誌 **16**, 155 (1974)
- 10) T. Sakurai: Acta Cryst. **15**, 1164 (1962)
- 11) J. Donohue, S. H. Goodman: Acta Cryst. **22**, 352 (1967)
- 12) D. W. J. Cruickshank, R. A. Sparks: Proc. Roy. Soc. A **258**, 270 (1960)
- 13) G. S. Pawley: Adv. Struct. Res. Diff. Meth. **4**, 1 (1972)
- 14) W. C. Hamilton: Acta Cryst. **18**, 502 (1965)
- 15) D. W. J. Cruickshank: Acta Cryst. **2**, 65 (1949)
- 16) G. S. Pawley, B. T. M. Willis: Acta Cryst. A **26**, 254, 260, 289 (1970); A **27**, 80 (1971)
- 17) E. Prince, L. W. Schroeder, J. J. Rush: Acta Cryst. B **29**, 184 (1973)
- 18) J.-L. Baudour, M. Sanquer: Acta Cryst. B **30**, 2371 (1974)
- 19) S. Saito, F. Makino: Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 92 (1972)
- 20) D. A. Langs, J. V. Silverton, W. M. Bright: J. Chem. Soc. (D) (1970) 1653
- 21) T. Iijima: Bull. Chem. Soc. Japan **45**, 1291 (1972)
- 22) N. Norman, H. Mathisen: Acta Chem. Scand. **18**, 353 (1964)

- 23) M. Davis, O. Hassel: *Acta Chem. Scand.* **17**, 1181 (1963)
- 24) R. Kahn, R. Fourme, D. André, M. Renaud: *Acta Cryst. B* **29**, 131 (1973)
- 25) A. Yokozeki, K. Kuchitsu: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2352 (1971)
- 26) D. Schwarzenbach: *J. Chem. Phys.* **48**, 4134 (1968)
- 27) S. Kashino, M. Sasaki, M. Haisa: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 1375 (1973)
- 28) M. Ogasawara, T. Iijima, M. Kimura: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 3277 (1972)
- 29) M. J. Barrow, O. S. Mills, G. Filippini: *J. C. S. Chem. Comm.* (1973) 66
- 30) I. Hargittai, K. Hedberg: *Chem. Comm.* (1971) 1499
- 31) J. Donohue ら: *Acta Cryst.* **22**, 352 (1967)
- 32) 長野晃三: *日本結晶学会誌*, **14**, 157 (1972)
- 33) 田井和夫, 小林雅通, 田所宏行: *化学*, **29**, 735 (1974); 田所宏行: 「有機結晶化学」(化学増刊 25), p. 295, 化学同人 (1966)
- 34) A. Yokozeki, K. Kuchitsu: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2926 (1971)
- 35) S. Jamet-Delcroix: *Acta Cryst. B* **29**, 977 (1973)
- 36) A. Almendinger, O. Bastiansen: *K. Norske Vidensk. Selskabs Skrifter*, No. 4, 1 (1958)
- 37) J. Trotter: *Acta Cryst.* **14**, 1135 (1961)
- 38) A. Hargreaves, S. H. Rizvi: *Acta Cryst.* **15**, 365 (1962)
- 39) G. Casalone, C. Mariani, A. Mugnoli, M. Simonetta: *Molec. Phys.* **15**, 339 (1968)
- 40) L. S. Bartell: *J. Chem. Phys.* **32**, 827 (1960)
- 41) H. M. Rietveld, E. N. Maslen, C. J. B. Clews: *Acta Cryst. B* **26**, 693 (1970)
- 42) G. Casalone, C. Mariani, A. Mugnoli, M. Simonetta: *Acta Cryst. B* **25**, 1741 (1969)
- 43) K. Kuchitsu: in "Critical Evaluation of Chemical and Physical Structural Information", Proceedings of a Conference held at Dartmouth College, 1973, Nat. Acad. Sci., Printing and Publishing Office, Washington, D. C.
- 44) B. M. Craven, C. Cusatis, G. L. Gartland, E. A. Vizzini: *J. Molec. Struct.* **16**, 331 (1973)
- 45) A. Almendinger, O. Bastiansen, T. Motzfeldt: *Acta Chem. Scand.* **23**, 2843 (1969)
- 46) I. Nahringsbauer: *Acta Chem. Scand.* **24**, 453 (1970)
- 47) P.-G. Jönsson: *Acta Cryst. B* **27**, 893 (1971)
- 48) R. G. Delaplane, J. A. Ibers: *Acta Cryst. B* **25**, 2423 (1969)
- 49) T. M. Sabine, G. W. Cox, B. M. Craven: *Acta Cryst. B* **25**, 2437 (1969)
- 50) P. Coppens, T. M. Sabine: *Acta Cryst. B* **25**, 2442 (1969)
- 51) F. F. Iwasaki, Y. Saito: *Acta Cryst.* **23**, 56 (1969)
- 52) M. Kitano, K. Kuchitsu: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 67 (1974)
- 53) M. Kitano, K. Kuchitsu: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 631 (1974)
- 54) M. Kitano, K. Kuchitsu: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 3048 (1973)
- 55) M. Kitano, T. Fukuyama, K. Kuchitsu: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 384 (1973)
- 56) J. Ladell, B. Post: *Acta Cryst.* **7**, 559 (1954)
- 57) W. C. Hamilton: *Acta Cryst.* **18**, 866 (1965)
- 58) W. A. Denne, R. W. H. Small: *Acta Cryst. B* **27**, 1094 (1971)
- 59) J. L. Katz, B. Post: *Acta Cryst.* **13**, 624 (1960)
- 60) S. C. Abrahams: *Acta Cryst.* **8**, 661 (1955)
- 61) G. S. Pawley, R. P. Rinaldi: *Acta Cryst. B* **28**, 3605 (1972)
- 62) R. P. Rinaldi, G. S. Pawley: *Nuovo Cimento.* **16B**, 55 (1973)
- 63) S. J. Cyvin: *Acta Chem. Scand.* **24**, 3259 (1970)
- 64) J. Kurittu, G. S. Pawley: *Acta Cryst. A* **29**, 615 (1973)

- 65) S. C. Nyburg: Trans. Amer. Cryst. Assoc. **6**, 95 (1970)
- 66) W. H. Baur: *ibid.* **6**, 129 (1970)
- 67) Bolhuis, Koster, Mighelsen Acta Cryst. **23**, 90 (1967)
- 68) T. Ukaji, K. Kuchitsu: Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 2153 (1966)
- 69) S. C. Nyburg: J. Chem. Phys. **48**, 4890 (1968)